

钟膜白头翁的一个新三萜皂甙*

李兴从 王德祖 武素功 杨崇仁**

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

摘要 从钟膜白头翁 (*Pulsatilla campanella* Fisch. ex Regel et Rilig) 的根中分到 1 个新的三萜皂甙, 命名为白头翁甙(pulsatiloside)D, 其结构经光谱分析和化学方法证明为常春藤皂甙元-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2)- β -D-半乳吡喃糖甙。

关键词 钟膜白头翁; 毛茛科; 三萜皂甙; 常春藤皂甙元; 白头翁甙 D

A NEW TRITERPENOID SAPONIN FROM PULSATILLA CAMPANELLA

LI Xing-Cong, WANG De-Zu, WU Su-Gong, YANG Chong-Ren

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

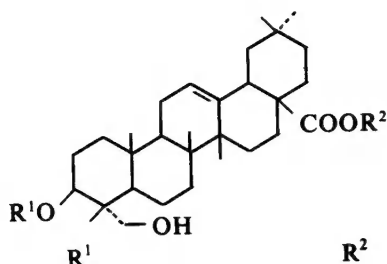
Abstract A new triterpenoid saponin named pulsatiloside D was isolated from the roots of *Pulsatilla campanella* Fisch. ex Regel et Rilig. Its structure was established to be hederagenin-3-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranoside by chemical and spectral methods.

Key words *Pulsatilla campanella*; Ranunculaceae; Triterpenoid saponin; Hederagenin; Pulsatiloside D

“白头翁”是著名的传统中药, 用于治疗阿米巴痢疾和阴道滴虫等疾病, 毛茛科白头翁属的多种植物皆可用作“白头翁”入药^[1]。为了提供这类植物用药的科学依据以及寻找新的活性成分, 我们研究了产于新疆喀喇昆仑山的钟膜白头翁 (*Pulsatilla campanella* Fisch. ex Regel et Rilig) 的化学成分。前文^[2]报道了白头翁甙 (pulsatiloside) A(4), B(9), C(5)以及 6 个已知皂甙 leontosides A(1), B(3), C(8), calcoside D(2) caulosides D(6), F(7)的分离和结构鉴定; 其中白头翁甙 C 经查证与 Kizu 等从 *Hedera nepalensis* 中得到的 HN-saponin H^[3] 和 Dubios 等从 *Cussonia barteri* 中得到的 cussonoside A^[4] 为同一化合物。本文报道另一新的三萜皂甙白头翁甙 D (11) 的分离和结构鉴定。

白头翁甙 D 的薄层酸水解实验^[5]显示 D-葡萄糖和 D-半乳糖的存在, 甙元部分

检出常春藤皂甙元 (10); FDMS 给出分子量为 $C_{42}H_{68}O_{14}$; 乙酰化物的 EIMS 出现末端六碳糖的特征碎片峰[m/z 331]。白头翁甙 D 的 1H NMR 显示两个 β 构型的糖的端基质子信号 [δ 5.046(1H, d, $J=7.6$ Hz), 5.297(1H, d, $J=7.1$ Hz)]; ^{13}C NMR 表明它是常春藤皂甙元 3 位连接糖基的 1 个二糖甙, 糖基部分可以清楚地观察到一组末端 β -D-葡萄糖吡喃糖基的信号以及一



1	-ara	-H
2	-ara(2-1) glc	-H
3	-ara(4-1) glc	-H
4	-ara(2-1) glc (4-1) glc	-H
5	-H	-glc(6-1) glc(4-1) rha
6	-ara	-glc(6-1) glc(4-1) rha
7	-ara(2-1) glc	-glc(6-1) glc(4-1) rha
8	-ara(4-1) glc	-glc(6-1) glc(4-1) rha
9	-ara(2-1) glc (4-1) glc	-glc(6-1) glc(4-1) rha
10	-H	-H
11	-gal(2-1) glc	-H

ara: α -D-arabinopyranosyl; glc: β -D-glucopyranosyl
gal: β -D-galactopyranosyl; rha: α -L-rhamnopyranosyl

1. 提取和分离

钟膜白头翁的干根 0.75 kg (夏渝先生采自新疆喀喇昆仑山的明太沟, 海拔 4100-4200 m) 用 MeOH 抽提, MeOH 提取物混悬于 H_2O 中, 依次用 Et_2O 和水饱和的 n -BuOH 萃取, 所得 n -BuOH 提取物为粗皂甙组分。该粗皂甙经硅胶柱层析, $CHCl_3$ -MeOH- H_2O (50:10:1 \rightarrow 10:10:1)梯度洗脱, 其中 40: 10: 1 洗脱下的 1 个流分再次用薄层硅胶 H 分离, $CHCl_3$ -MeOH- H_2O (30:10:1)洗脱, 得到白头翁甙 D (11) (35 mg; 0.0047%)。

2. 鉴定

白头翁甙 D (11): 白色粉末, mp 272-275 $^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{27}+54.7^{\circ}$ (pyridine; c 0.102). FDMS m/z: 819 $[M(C_{42}H_{68}O_{14})+Na]^+$. EIMS (乙酰化物)m/z: 331 $[glc(Ac)_4]^+$. 1H NMR: δ 0.906, 0.936, 1.003, 1.016, 1.097, 1.219 (3H each, s, $6 \times Me$), 5.046(1H, d, $J=7.6$

Hz), 5.297(1H, d, $J=7.1$ Hz)]; ^{13}C NMR 表明它是常春藤皂甙元 3 位连接糖基的 1 个二糖甙, 糖基部分可以清楚地观察到一组末端 β -D-葡萄糖吡喃糖基的信号以及一组内侧 β -D-半乳糖吡喃糖基的信号, 后者的 C-2 向低场位移至 δ 82.6, 这与文献^[6,7]报道的 2-O- β -D-半乳糖吡喃糖甙的位移效应是一致的。据此推定葡萄糖连接在半乳糖的 2 位。因此, 白头翁 D 的结构鉴定为常春藤皂甙元-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基 (1 \rightarrow 2)- β -D-半乳糖吡喃糖甙。

实验部分

熔点未经校正, 核磁共振仪为 Bruker AM-400 型, pyridine-d 作溶剂, TMS 作内标; 质谱仪为 Finnigan-4510 型 (EIMS), 加速电压为 20eV。

Hz, anomeric H-1), 5.297(1H, d, $J=7.1$ Hz, anomeric H-1'), 5.475(1H, br s, H-12).
 ^{13}C NMR: 甙元部分 δ 38.8(t, C-1), 26.0(t, C-2), 83.1(d, C-3), 43.5(s, C-4), 48.2(d, C-5), 18.4(t, C-6), 33.0(t, C-7), 39.9(s, C-8), 48.5(d, C-9), 37.0(s, C-10), 23.8(t, C-11), 122.6(d, C-12), 144.9(s, C-13), 42.3(s, C-14), 28.4(t, C-15), 23.8(t, C-16), 46.5(s, C-17), 42.1(d, C-18), 46.7(t, C-19), 31.0(s, C-20), 34.3(t, C-21), 33.3(t, C-22), 65.6(t, C-23), 13.4(q, C-24), 16.1(q, C-25), 17.5(q, C-26), 26.2(q, C-27), 180.2(s, C-28), 33.3(q, C-29), 23.8(q, C-30); 糖基部分 galactosyl(C-1 to C-6): δ 104.1(d), 82.6(d), 76.5(d), 70.0(d), 76.6(d), 62.2(t); glucosyl(C-1 to C-6): δ 106.0(d), 75.6(d), 78.1(d), 71.3(d), 78.2(d), 62.5(t).

3. 白头翁甙 D (11) 的薄层酸水解实验^{〔5〕}

把点上样品的高效薄层板在 HCl 蒸气中水解 50min, 然后用 iso-PrOH-1 / 30 M H_3BO_3 (85:15)展开, 苯氨-邻苯二甲酸盐显色, 检出 D-葡萄糖 (Rf 0.62)和 D-半乳糖 (Rf 0.60).水解后的薄板用 CHCl_3 -MeOH(50:1)展开, 10% H_2SO_4 显色, 检出常春藤皂甙元。

4. 白头翁甙 D (11) 的乙酰化反应

取白头翁甙 D 约 3 mg, 加 AC_2O -pyridine (1:1)0.1 ml, 室温放置 48 h, N_2 吹干, 进行 EIMS 分析。

致谢 本室仪器组测定 EIMS 和 NMR, 日本涌永公司中央研究所的松浦广道博士测定 FDMS, 本所民族植物室的李炳钧先生测定 $[\alpha]_D$ 。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大词典. 上海: 上海人民出版社, 1977: 704
- 2 Li X C, Wang D Z, Yang C R, et al. Triterpenoid saponins from *Pulsatilla campanella*. *Phytochemistry* 1990; **29**(2): 595.
- 3 Kizu H, Kitayama S, Nakatani F, et al. Studies on Nepalese crude drugs. III. Studies of *Hedera nepalensis* K. Koch. *Chem Pharm Bull* 1985; **33**(8): 3324
- 4 Dubios M A, Ilyas M, Wagner H. Cussonosides A and B, two triterpenesaponins from *Cussonia barteri*. *Planta Med* 1986; **52** (1): 80.
- 5 Ding Y, Yang C R. Steroidal saponins from a cultivated form of *Agave sisalana*. *Phytochemistry* 1989; **28**(10): 2787.
- 6 Hostettmann K, Hostettmann-Kaldas M, Nakanishi K. Molluscicidal saponins from *Cornus florida*. *Helv Chim Acta* 1978; **61**: 1990.
- 7 Nakano K, Yamasaki T, Takaishi Y, et al. The Steroidal glycosides from the caudex of *Yucca gloriosa*. *Phytochemistry* 1989; **28**(4): 1215